

Title	金属酸化物表面における吸着構造
Author(s)	松本, 吉泰
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2015), 2015: 69-70
Issue Date	2015
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/197625">http://hdl.handle.net/2433/197625</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

## 金属酸化物表面における吸着構造

Adsorption structures on metal oxide surfaces

理学研究科化学専攻分子分光学分科 松本吉泰

### 背景と目的

昨年に引き続き我々は金属表面に吸着した分子の超短パルスレーザー励起による振動ダイナミクスの解明を目指した実験研究を行っている。時間分解和周波発生振動分光を用いて、金属表面上の一酸化炭素分子(CO)の光刺激脱離過程をサブピコ秒の時間スケールで追跡した実験結果の解釈のための理論計算を行った。COの伸縮振動数の瞬時振動数のサブピコ秒スケールでの時間変化から、分子の脱離に参与するCO-基板間振動モードの励起ダイナミクスを推定しようという試みである。CO分子の銅基板上での吸着状態に依存して、CO伸縮振動数がどのように振動数シフトするかを調べる必要があり、第一原理計算によりこれを調べた。

### 検討内容

銅(100)表面のオントップサイトに吸着したCOについて、

1) 分子の重心座標と表面原子間の距離 $Z$

2) 分子軸と表面法線方向のなす角 $\theta$

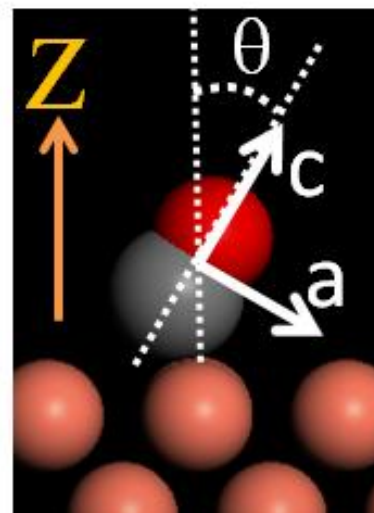
の2つを変化させながら、C-O間距離 $d$ を変えた構造について、エネルギー計算を繰り返し、C-O伸縮振動数が $Z$ および $\theta$ にどのように依存するかを調べた。

計算には CASTEP を用い以下の条件で行った。

GGA, RPBE functional

Ultrasoft pseudopotential

Cutoff 300 eV, k-point grid  $4 \times 4 \times 1$



### 結果と考察

図1に計算結果から得られたC-O伸縮振動数の $Z$ ,  $\theta$  依存性を示す。図の等高線は各点におけるC-O伸縮振動数であり、吸着平衡位置から $Z$ が小さくなる方向では急激にブルーシフト、 $Z$ が大きくなる方向へは一旦レッドシフトしたのち気相の振動数に向かってブルーシフトする様子がわかった。また束縛回転運動の励起は振動数のレッドシフトをもたらす。加えて各配置におけるCO分子由来の電子状態密度を求めた。

図2はその一例であるが、 $Z$ の変化により $CO 2\pi^*$ 準位の重心がシフトする様子が得られた。これらの計算結果をもとに、金属基板電子系と吸着種重心運動の非断熱結合を仮定した動力

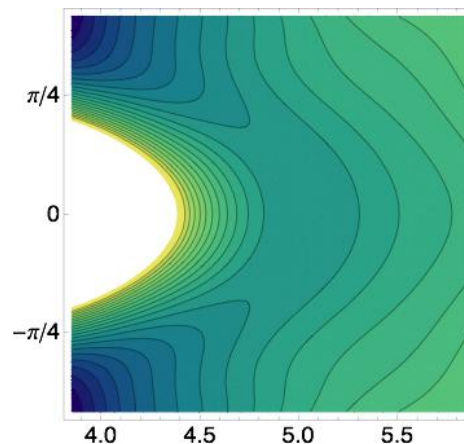


図1 : C-O伸縮振動数の $Z$ ,  $\theta$  依存性。(図の作成は放送大学 安池智一准教授のご協力による) 横軸は $Z$  (Bohr), 縦軸は $\theta$ 。

学計算を行い実験で得られた、時間領域での振動数シフトの再現を目指して考察を進めているところである。

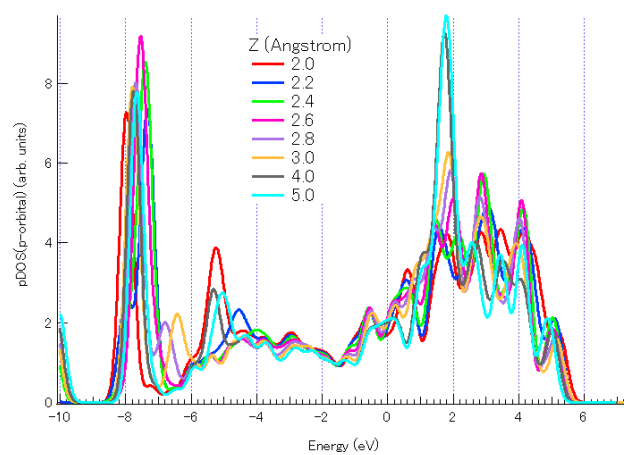


図 2 : p 軌道に射影した状態密度の Z 依存性。